

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63042181
 PUBLICATION DATE : 23-02-88

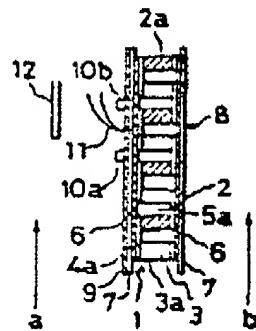
APPLICATION DATE : 07-08-86
 APPLICATION NUMBER : 61185803

APPLICANT : BABCOCK HITACHI KK;

INVENTOR : KATSUTA YASUTSUNE;

INT.CL. : H01L 35/32

TITLE : THERMOELECTRIC GENERATOR



ABSTRACT : PURPOSE: To improve generating efficiency, by burning a combustible material on the surface of a catalyst layer, which is provided on the surface of a thermoelectric generating unit on the high temperature side, thereby increasing the temperature on the surface of the high temperature side without increasing the temperature of a fluid on the high temperature side.

CONSTITUTION: The surface of a ceramic heat conductor 7 on the high temperature side is coated with a surface increasing agent such as alumina. A catalyst layer 9 impregnated with palladium is provided thereon. Platinum electrodes 10a and 10b are provided on the surface of the catalyst layer 9 with an interval being provided. A high temperature fluid including a combustible material (e.g., hydrogen carbide) and oxygen flows on the high temperature side of the thermoelectric generator unit. A low temperature fluid such as water flows on the low temperature side. A thermocouple 11 is provided on the surface of the catalyst layer between the electrodes 10a and 10b. A thermocouple 12 is provided in the high temperature fluid at the same position as the thermocouple 11. Methane in high temperature gas is burned on the surface by the catalytic action of the palladium by providing the catalyst layer 9 on the high temperature side of the thermoelectric generator unit. Thus the surface temperature is increased, and generating efficiency can be enhanced.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

④日本国特許庁 (JP)

④特許出願公開

④公開特許公報 (A) 昭63-42181

④Int.Cl.⁴
H 01 L 35/32

識別記号

厅内整理番号
7131-5F

④公開 昭和63年(1988)2月23日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全 5頁)

④発明の名称 热発電装置

④特開 昭61-185803

④出願 昭61(1986)8月7日

④発明者 田中 充広 広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立株式会社呉研究所内

④発明者 勝田 康常 広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立株式会社呉研究所内

④出願人 パブコック日立株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号

④代理人 助理士 川北 武長

明細書

1.発明の名称

熱発電装置

2.特許請求の範囲

(1) △型半導体素子および□型半導体素子と、これらの一端をそれぞれ連結する高溫側金属板および低溫側金属板と、これらの外側に設けられた地盤層および熱伝導体とからなる熱発電装置において、高溫側の熱伝導体上に燃焼触媒層を設けたことを特徴とする熱発電装置。

(2) △型半導体素子および□型半導体素子と、これらの一端をそれぞれ連結する高溫側金属板および低溫側金属板と、これらの外側に設けられた地盤層および熱伝導体とからなる熱発電装置において、高溫側の熱伝導体上に燃焼触媒層を設け、さらに該触媒層表面に開孔を置いて電極を設け、該触媒層の電気伝導度を測定し、これにより高溫側および低溫側の燃焼条件をコントロールする制御手段を設けたことを特徴とする熱発電装置。

3.発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

半導体は熱発電装置に係り、特に触媒を用いて充電効率を高めた熱発電装置に関するものである。(従来の技術)

従来、導体の一端を加熱し、他端を冷却すると両端の間に電圧が発生するというゼーベック効果を利用し、高溫熱源より電力を供給する熱発電モジュールが知られている。第4図は、この種の熱発電モジュールの一例を示すもので、熱発電モジュールは、△型半導体2と、□型半導体3と、これらを連結する高溫側金属板4と、△型半導体2を構成する△型半導体3。(第5図)に連結する低溫側金属板5とから構成される。高溫側金属板4を加熱し、低溫側金属板5を冷却するとゼーベック効果により熱起電力が発生し、電力を取出すことができる。この第4図のような熱発電モジュールを、第5図に示すように低溫側金属板5に△型半導体3と、高溫側金属板4に△型半導体4と、以下、同様にして低溫側金属板5に△型半導体

特開昭63-42181(2)

および高温側金属板に、 δ 型半導体といった順序で重ね合わせ、さらに高温側および低温側金属板の外側にそれぞれ触媒層 δ を設け、その上に熱伝導体 γ を設けて熱発電ユニット β が構成される。このような熱発電装置は、取扱いが便利であるとともに、セジュールの結晶方により高電圧を取出すことも可能である。これらに使用される熱発電素子 2 、 3 はテルル、セレン等のカルコゲン化合物またはシリコン、ゲルマニウムより成っている。また、熱導体 4 、 5 、 7 は金属性またはセラミックが用いられる。

このような熱発電装置の用途としては、工場等の産業廃熱を利用した発電による電力利用、送風機用、温水給湯器の熱熱を利用した、ファン、熱交換器、表示電子の駆動電源への利用が挙げられる。また、加熱温度により発生電力を異なることを利用したセンサへの利用が考えられている。

(発明が解決しようとする問題)

しかしながら、従来の熱発電ユニットは上記のような構成で、形状が平板であることから以下の

ような欠点がある。すなわち、一般的にはこの熱発電ユニットには高温側および低温側にそれぞれ高温ガス、低温ガスを流して発電するが、平板形状のため熱伝達率は數十 $\text{kcals/m}^2/\text{hr}$ でしかとれず、単位表面積当たりの発電量が小さい。単位表面積当たりの発電量を大きくするためには、第5回の熱伝導体 γ にフィンを設ければならない。また、このような熱発電ユニットまで高温側より低温側に熱が移動する場合には、第5回のような温度分布になり、発電ユニット表面温度は低くなり、発電効率は小さくなる。また、一般的に熱発電ユニットまたは素子の発電効率はユニットまたは素子を通過する熱量に対して表わされているが、実際には、高温側のガスが持ち去る熱量のほうが大きい場合があり、投入熱量に対する発電効率を上げるために、高温側ガスの出口温度を下げねばならない。

本発明の目的は、高温側液体の温度を高めることなく、発電ユニットの表面温度を高くして、発電効率を高めることができる熱発電装置を提供す

ることにある。

(問題点を解決するための手段)

上記目的は、従来の熱発電ユニットの高温側の熱伝導体の上に、触媒触媒層を形成し、投入可燃分をこの触媒層表面で燃焼させ、高温側熱伝導体側を流れれる液体温度を相対的に低くすることによって達成される。

具体的には、本発明は、 δ 型半導体素子および δ 型半導体素子と、これらの一端をそれぞれ連結する高温側金属板および低温側金属板と、これらの外側に設けられた触媒層および熱伝導体とからなる熱発電装置において、高温側の熱伝導体の上に、アルミナ等の表面増加剤にパラジウム等の触媒成分を含浸させた触媒層、または熱伝導体表面にパラジウム等の触媒成分を蒸着させた触媒層を設け、投入可燃分をこの触媒層表面で燃焼させるようにしたものである。

本発明においては、前記触媒層表面に開口を有して電極を設け、定電位を流して電気抵抗を測定し、この結果により、高温側および低温側の液体

の流量、温度をコントロールし、高温側の液体中の可燃分、放熱温度を調整することにより、効率的かつ安全に前記目的を達成することができる。

(作用)

パラジウム等の触媒層を設けた熱発電ユニットの高温側に可燃分を投入して流すと、触媒層の燃焼により、触媒層表面で燃焼し、高温側熱伝導体のバルク温度を上げることなく、高温側の触媒層温度および熱伝導体の表面温度を高くすることができる。

また、触媒層の電気抵抗は触媒成分の活性状態により異なることを利用し、触媒層の2点間の電極に定電流を流し、電気抵抗を測ることにより、触媒中の活性状態が最適状態になるように、可燃分の流量、入口温度、可燃分濃度および触媒温度をコントロールできる。

次に本発明を実施例により具体的に説明する。

(実施例)

第1図は、本発明の一実施例を示す熱発電装置の断面図である。従来の熱発電装置のセラミック

熱伝導体7の高溫側表面にはアルミニウムの表面被覆剤をコーティングし、その上にパラジウムを含ませた触媒層9が設けられ、この触媒層9の表面に開孔を設いて白金電極10a、10bが設けられている。この熱発電装置（以下、熱発電ユニットと称することができる）の高溫側は可燃分（例えば炭化水素）と酸素を含む高溫液体が流れ、低温側は水等の低温液体が流れ。電極10a、10b間の触媒層表面には熱電対11が設けられ、また熱電対11と同位置の高溫液体中に熱電対12が設けられている。

以上の構成において、高溫液体としてメタン3%を含む空気を700℃に加熱し、スペースベロシティ（空間速度） 3×10^4 hr⁻¹で高溫側に流し、低温側には低温液体として常温の水を出口温度が40℃になるよう流したところ、第2図の*のごとく、熱電対12で測定した高溫側液体の温度は700℃、熱電対11で測定した触媒層温度は約650℃であった。これに対して低温液体を流さない場合の触媒層温度は約1150

第3図は、第1図の触媒層9に設けた電極10a、10bに電気抵抗を施し、逐段的に電気抵抗と触媒層表面温度を測定した結果を示す。図中、*は上述した高溫側にメタンと空気を流し、低温側に水を流した場合、*は低温側に水を流さない場合である。この条件では電気抵抗はほぼ一定であるが、*の場合は電気抵抗は変動している。またこの条件では触媒層表面温度がほぼ一定であるのに対し、*の場合は電気抵抗の変動に連動し、触媒層表面温度も変動している。すなわち、*の場合には触媒層表面温度が低く、バルク流れと逆流が大きいときは電気抵抗は大きく、一方、逆流が弱まり、触媒層表面温度が高くなるにつれて電気抵抗は小さくなり、触媒層表面温度が1100℃近傍になると、電気抵抗は最小値を示し、触媒層表面温度は急激に低下することが分かる。この場合、触媒層表面の逆流炎の吹き飛えが起こっている。その後、電気抵抗は上昇し、また触媒層温度が上昇し、燃焼が始まる。このように電気抵抗と触媒層温度が関連しているのは、触媒分である

特開昭63-42181(3)

であった。熱発電ユニット8の高溫側に触媒層9を設けない従来の熱発電ユニットを上述のと同一操作条件にすると、触媒層表面温度は図中の*に示すように350℃であった。このように、熱発電ユニットの高溫側に触媒層9を設けることにより触媒層を設けない従来の熱発電ユニットに比べて表面温度を高くすることができる。これは高溫ガス中のメタンが触媒層のパラジウムの触媒作用で表面で燃焼し、表面温度が上昇したためである。また発電量は高溫側および低温側の熱伝導体の温度差には比例するから、本発明のこの条件では従来の*の条件より発電量は約1.8倍となることが分かる。なお、第2図の*で示すように表面温度が1150℃程度になると、バルク流れでも可燃分が燃焼する場合もあるが、本発明のこの条件のように表面温度がバルク流れの温度より低い場合、このような燃焼を防止することができる。また表面温度が高溫液体より高くなても低温液体により適当に熱を除去することにより、バルク流れの燃焼をなくすことができる。

パラジウムの酸化、還元との関連がある。パラジウム（Pd）は次式のように酸素によって酸化され、酸化パラジウム（PdO）を生成する。



酸化パラジウムはメタン（CH₄）によって還元されパラジウムに戻る。



パラジウムと酸素の解離平衡により、温度が低いときには酸化パラジウムが生成し、メタンの燃焼が起こるが、温度が高くなっていくにつれて酸化パラジウムの生成が速くなり、高温になると酸素分圧が高くても酸化パラジウムは生成せず、パラジウムの触媒作用は失われる。パラジウムと酸化パラジウムでは電気抵抗が異なるため、その結果、第3図のように電気抵抗の変動が現われてくる。このパラジウムの酸化は、触媒層表面温度とともに、可燃分濃度および酸素濃度により異なるため、触媒層表面温度だけでは最適燃焼条件を知ることは困難であるが、電気抵抗を測定しながら、高溫側ガス流量、可燃分濃度、酸素濃度

を調節し、さらに低温液体の流量を制御すると、扇風機操作条件を選ぶことができる。また、吹き消え等の問題も即時に予知することができ、安全対策を講じることができる。なお、低温液体の流量を変えることにより、条件ごとに幅広い表面温度をさらに上昇させたり、下げることもでき、これは電気抵抗を測定しながら安全に行なうことができる。

本発明の実施例では、被ばく層としてアルミニウム(表面層附加剤)に鉛媒成分としてペラジウムを含ませたものを示したが、鉛は成分としてはこれに固定するものでなく、コバルト、白金等を含む元素周期表の第VI族、クロム、モリブデンを含む第VII族、レニウムを含む第VII族、銅、銀を含む第IIB族、ストロンチウム、バリウムを含む第IIA族、ランタンを含むランタン族元素を1成分あるいは1成分以上組合せたものでもよい。またこれら成分を熱伝導体上に蒸着したものでもよい。

また、実施例では可燃分としてメタンについて

冀财明63-12181(4)

示したが、水素、一酸化炭素、プロパン等の可燃性ガス状の可燃分あるいはガソリン、灯油のごとく常温で液状の可燃分でもよい。低温液体は水に限らず、空気等のガス、フレオノ、熱媒体油等の熱媒体および有機媒体でもよい。

(説明の効果)

本発明によれば、熱発電ユニットの高温側表面に設けた耐候層表面で可燃分が燃焼することにより、表面温度が高くなるため、高温側の液体の温度を上げることなく、熱発電ユニットの高温側表面温度を高くすることができ、その結果、投入熱量に割り取率効率を高くすることが可能となる。

また触媒層の2点間電極で触媒層の活性を測定しながら、流量、入口温度、可燃分濃度、酸素濃度を制御することにより、最適な理作条件を追跡するとともに、触媒層表面の吹き飛沫等を予知し、事前に安全に对策を講じることができる。

4. 四面の標準を採用

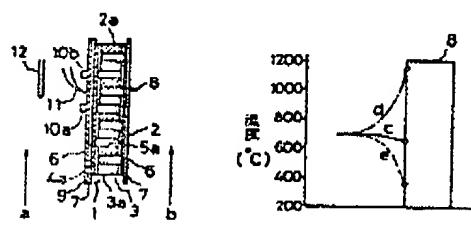
第1図は、本発明による熱発電装置の一実施例を示す断面図、第2図は、本発明の実施例における

る高強度分布を示す説明図、第3図は、本発明の実施例における電気抵抗の変動を示す説明図、第4図は、従来の熱発電をジュールの断面図、第5図は、従来の熱発電装置の断面図、第6図は、従来の熱発電装置を用いた温度分布の説明図である。

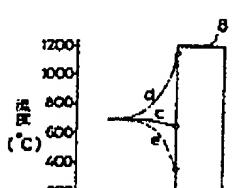
1…熱発電モジュール、2…p型半導体電子、3…n型半導体電子、4…高純度金属版、5…低純度金属版、6…地殻層、7…熱伝導体、8…熱発電ユニット、9…触媒層、10a、10b…電極、11…熱電対、12…熱電対、13…高温液体、14…低温液体

代理人 代理士 利 北 氏 嘉

第一圖

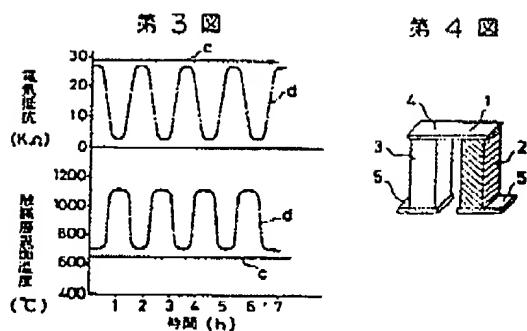


第 2 章



1 热光度モニター	8 热光度ユニット
2 P型半導体電子	9 比吸量
3 D型半導体電子	10 A, 10b 定積
4 高温耐久金属板	11 热電対
5 高温耐久板	12 热電対
6 比吸量	13 高温流体
7 热電対	14 热電対

特開昭63-42181(5)



第5図

